

10/511344

DT04 Rec'd PCT/PTO 15 OCT 2004

(c) 2004 Thomson Derwent. All rights reserved.

200276

Multilayered composite of polyamide and polyolefin, useful e.g. for making pipes for transporting fuel, with intermediate adhesion layer of polyolefin and polyamide

Patent Assignee: DEGUSSA AG (DEGS)

Inventor: HAGER H; SCHMITZ G; HAEGER H

Number of Countries: 034

Number of Patents: 014

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

EP 1216823 A2 20020626 EP 2001125585 A 20011026 200276 B

AU 200197375 A 20020627 AU 200197375 A 20011220 200276

BR 200106242 A 20020820 BR 20016242 A 20011221 200276

CA 2365800 A1 20020623 CA 2365800 A 20011221 200276

DE 10065177 A1 20020627 DE 10065177 A 20001223 200276

JP 2002234122 A 20020820 JP 2001388089 A 20011220 200276

NO 200106309 A 20020624 NO 20016309 A 20011221 200276

US 20020082352 A1 20020627 US 200125547 A 20011226 200276

CN 1363465 A 20020814 CN 2001143377 A 20011221 200280

KR 2002051849 A 20020629 KR 200181646 A 20011220 200301

EP 1216823 B1 20030618 EP 2001125585 A 20011026 200341

DE 50100321 G 20030724 DE 100321 A 20011026 200353

EP 2001125585 A 20011026

ES 2198381 T3 20040201 EP 2001125585 A 20011026 200414

US 6794048 B2 20040921 US 200125547 A 20011226 200462

Priority Applications (No Type Date): DE 10065177 A 20001223

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 1216823 A2 G 8 B32B-027/32

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

AU 200197375 A C08L-077/02

BR 200106242 A B32B-027/32

CA 2365800 A1 E C08L-077/02

DE 10065177 A1 B32B-027/34

JP 2002234122 A 8 B32B-027/32

NO 200106309 A B32B-027/34

US 20020082352 A1 B32B-027/06

CN 1363465 A B32B-027/34

KR 2002051849 A B32B-027/34

EP 1216823 B1 G B32B-027/34

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI

LU MC NL PT SE TR

DE 50100321 G B32B-027/34 Based on patent EP 1216823

ES 2198381 T3 B32B-027/34 Based on patent EP 1216823

US 6794048 B2 B32B-027/32

Abstract (Basic): EP 1216823 A2

NOVELTY - Multilayered composite (A) comprises, directly bound, layer I of polyamide molding material; layer II of adhesion mediator (B), and layer III of polyolefin molding material. At least 50wt.% of (B) is a mixture of (by volume) 30-70 parts polymer (C); 0.1-70 parts olefin polymer (D) with functional groups, and 0-69.9 parts non-functionalized polyolefin (E).

DETAILED DESCRIPTION - (C) is a polyamide or a polyamine-polyamide copolymer (F), prepared from 0.1-25wt.% polyamine with at least 3

BEST AVAILABLE COPY

nitrogens and, as polyamide-forming monomers, a lactam, omega-aminocarboxylic acid and/or equivalent amounts of diamine and dicarboxylic acids. An INDEPENDENT CLAIM is also included for a molding mass comprising 30-70 vol.% (C); 0.1-70vol.% (D) and 0-69vol.% (E).

USE - (A) is used to make pipes (fuel, vapor, refrigerant, air conditioning, air-brake or windscreen washer lines), also fuel containers and food-packaging films.

ADVANTAGE - The layers of (A) remain firmly bonded together, even after prolonged exposure to alcohol-containing liquids (fuels) and aqueous media, at elevated temperatures.

pp; 8 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Materials: (C) contains at least 0.1, preferably 0.5, vol.% (F), which is made from 0.5-20, preferably 1-16, wt.% polyamine having at least 4, best 11, nitrogen atoms. Particularly the polyamine has number average molecular weight at least 146, especially 800, and the amino group concentration in (F) is 100-2500 mmole/kg. Some preferred polyamines are poly(vinyl amine); dendrimers or poly(ethylene imine). Especially (F) is prepared using small amounts or di- and tri-carboxylic acids to improve resistance to hydrolysis and alcoholysis. In (D) functional groups are acid anhydride, N-acyl-lactam, carboxy, epoxy, oxazoline, trialkoxysilane or hydroxy. Layer I comprises any standard polyamide (including copolymers), optionally in combination with up to 40wt.% other thermoplasts to increase impact strength. Layer III is e.g. polyethylene or polypropylene, or their copolymers and it may be crosslinked to improve its mechanical properties. Preferred Composition: One of the layers (or an additional layer) is finished so that it is electrically conductive. The composite is formed (i) as a tube, optionally at least partly corrugated, (ii) as a hollow object, or (iii) as a film. In (i) and (ii), it may include a further layer of elastomer on the outermost layer.

Title Terms: MULTILAYER; COMPOSITE; POLYAMIDE; POLYOLEFIN; USEFUL; PIPE; TRANSPORT; FUEL; INTERMEDIATE; ADHESIVE; LAYER; POLYOLEFIN; POLYAMIDE
Derwent Class: A17; A23; A88; A92; P73; Q67

International Patent Class (Main): B32B-027/06; B32B-027/32; B32B-027/34; C08L-077/02

International Patent Class (Additional): B29D-023/00; B32B-001/08; B32B-007/12; B32B-027/08; B32B-027/28; C08F-008/30; C08J-005/18; C08L-023/06; C08L-023/12; C08L-023/16; C08L-033/24; C08L-077/00; C08L-077/04; F16L-009/12

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-G01E; A05-F01E; A07-A02D; A11-C01C; A12-H02

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; G2084-R D01 F71; G2062-R D01 D60 F07 F35; G1672-R G1649 D01 F09 F07; P0055; P0635-R F70 D01; H0033 H0011

002 018; G2084-R D01 F71; G2062-R D01 D60 F07 F35; G1672-R G1649 D01 F09 F07; G1343-R G1310 G4024 D01 D60 F37 F35 E00; P0055; P0635-R F70 D01; H0033 H0011

003 018; ND01; K9676-R; K9574 K9483; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747; B9999 B3747-R; K9745-R; Q9999 Q8731 Q8719; K9665; Q9999 Q6940 Q6939 ; Q9999 Q8399-R Q8366; Q9999 Q8366-R; Q9999 Q7589-R; B9999 B4580 B4568; K9405; B9999 B5301 B5298 B5276

004 018; B9999 B4706-R B4568

<02>

001 018; R08563 G2084 D01 D23 D22 D31 D41 D50 D79 D92 F71; P0635-R F70

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 216 823 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
18.06.2003 Patentblatt 2003/25

(51) Int Cl.7: **B32B 27/34, B32B 27/32**

(21) Anmeldenummer: **01125585.8**

(22) Anmeldetag: **26.10.2001**

(54) **Mehrschichtverbund auf Polyamid/Polyolefin-Basis**

Polyamide/polyolefin-based laminate

Produit multicouche à base de polyamide/polyoléfine

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **23.12.2000 DE 10065177**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.06.2002 Patentblatt 2002/26

(73) Patentinhaber: **Degussa AG
40474 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Häger, Harald, Dr.
45665 Recklinghausen (DE)**
• **Schmitz, Guido, Dr.
48249 Dülmen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 435 787 EP-A- 1 031 411
US-A- 5 869 190

EP 1 216 823 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Mehrschichtverbund, bei dem eine Polyamidschicht und eine Polyolefinschicht mittels eines speziellen Haftvermittlers miteinander verbunden sind.

[0002] Mehrschichtverbunde, die eine Polyamidschicht und eine Polyolefinschicht enthalten, sind an sich bekannt. So wird in der DE-A 37 15 251 ein Zweischichtrohr für die Führung eines alkoholischen Mediums beschrieben, das aus einer Polyamidschicht und einer Polyolefinschicht besteht. Um überhaupt eine Haftung zwischen den Schichten zu erzielen, enthält das Polyolefin Gruppen, die sich von Maleinsäure herleiten.

[0003] In der DE-C 40 00 434 wird eine mehrlagige Kühlflüssigkeitsleitung beschrieben, die in einer Ausführungsform aus einer Polyamid-Außenschicht, einer Polyolefin-Innenschicht und einer haftvermittelnden Zwischenschicht aus einem Polyolefin besteht, das funktionelle Gruppen trägt.

[0004] Derartige Verbunde weisen nach ihrer Herstellung eine feste Schichtenhaftung auf. Es hat sich aber gezeigt, dass bei längerem Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten oder alkoholhaltigem Kraftstoff, insbesondere in der Wärme, die Schichtenhaftung zwischen funktionalisiertem Polyolefin und Polyamid zusehends geringer wird und schließlich auf Werte abfällt, die in der Praxis nicht mehr akzeptabel sind; als Grund hierfür werden Alkoholyse- bzw. Hydrolysereaktionen angesehen.

[0005] Ein anderes Konzept wird in der US 3 561 493 vorgestellt. Dort wird eine Mischung aus Polyamid und Polyethylen als Haftvermittler zwischen einer Polyamid- und einer Polyolefinschicht empfohlen. Die Nacharbeitung zeigt jedoch, dass je nachdem, welches Polymere in der Mischung die kohärente Phase bildet, immer nur eine Haftung entweder zur Polyamidschicht oder zur Polyethylenschicht erhalten wird, nie zu beiden gleichzeitig.

[0006] Schließlich wird in der nicht vorveröffentlichten EP-A-1 065 048 ein Mehrschichtverbund beschrieben mit einem Haftvermittler, der ein Polyamin-Polyamid-Copolymer enthält. Eine Polyolefinschicht oder die Anwesenheit eines Polyolefins im Haftvermittler ist dort nicht offenbart.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, einen Mehrschichtverbund mit einer über einen Haftvermittler verbundenen Polyamid- und einer Polyolefinschicht herzustellen, wobei der Haftvermittler nicht alleine aus einem funktionalisierten Polyolefin besteht. Die Aufgabe bestand weiterhin darin, einen entsprechenden Mehrschichtverbund herzustellen, dessen Schichtenhaftung auch bei längerem Kontakt mit alkoholhaltigen oder wässrigen Medien in der Wärme weitgehend erhalten bleibt.

[0008] Diese Aufgabe wurde durch einen Mehrschichtverbund gelöst, der folgende unmittelbar miteinander verbundene Schichten enthält:

I. Eine Schicht I aus einer Polyamid-Formmasse;

II. eine Schicht II aus einem Haftvermittler, der zu mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% und besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% aus einer Mischung besteht von

a) 30 bis 70 Vol.-Teilen von Polymeren, ausgewählt aus

- einem Polyamid und
- einem verzweigten Polyamin-Polyamid-Copolymer, das unter Verwendung folgender Monomere hergestellt wird:

- α) 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 16 Gew.-%, bezogen auf das Polyamin-Polyamid-Copolymer, eines Polyamins mit mindestens 3, bevorzugt mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 8 und insbesondere bevorzugt mindestens 11 Stickstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von bevorzugt mindestens 146 g/mol, besonders bevorzugt mindestens 500 g/mol und insbesondere bevorzugt von mindestens 800 g/mol sowie
- β) polyamidbildender Monomere, ausgewählt aus Lactamen, ω-Aminocarbonsäuren und/oder äquimolaren Kombinationen von Diamin und Dicarbonsäure,

b) 0,1 bis 70 Vol.-Teilen eines Olefinpolymeren, das funktionelle Gruppen enthält,

c) 69,9 bis 0 Vol.-Teilen eines unfunktionalisierten Polyolefins,

wobei die Summe der Volumenteile von a), b) und c) 100 ergibt;

III. eine Schicht III aus einer Polyolefin-Formmasse.

[0009] Als Polyamid der Schicht I bzw. des Haftvermittlers kommen hierbei in erster Linie aliphatische Homo- und Copolykondensate in Frage, beispielsweise PA 46, PA 66, PA 68, PA 612, PA 88, PA 810, PA 1010, PA 1012, PA 1212,

PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 10, PA 11 und PA 12. (Die Kennzeichnung der Polyamide entspricht internationaler Norm, wobei die erste(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl des Ausgangsdiamins und die letzte(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl der Dicarbonsäure angeben. Wird nur eine Zahl genannt, so bedeutet dies, dass von einer α,ω -Aminocarbonsäure bzw. von dem davon abgeleiteten Lactam ausgegangen worden ist; im übrigen sei verwiesen auf H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, Seiten 272 ff., VDI-Verlag, 1976.)

[0010] Sofern Copolyamide verwendet werden, können diese z. B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2.6-dicarbonsäure usw. als Cosäure bzw. Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Trimethylhexamethyldiamin, Hexamethyldiamin oder ähnliches als Codiamin enthalten. Lactame wie Caprolactam oder Laurinlactam bzw. Aminocarbonsäuren wie ω -Aminoundecansäure können als Cokomponente ebenfalls eingebaut sein.

[0011] Die Herstellung dieser Polyamide ist bekannt (z. B. D. B. Jacobs, J. Zimmermann, Polymerization Processes, S. 424 - 467, Interscience Publishers, New York, 1977; DE-AS 21 52 194).

[0012] Darüber hinaus sind als Polyamide auch gemischte aliphatisch/aromatische Polykondensate geeignet, wie sie z. B. in den US-PSS 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 sowie in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Aufl., Vol. 18, Seiten 328 ff. und 435 ff., Wiley & Sons, 1982, beschrieben werden. Weitere geeignete Polyamide sind Poly(etheresteramide) bzw. Poly(etheramide); derartige Produkte werden z. B. in den DE-OSS 25 23 991, 27 12 987 und 30 06 961 beschrieben.

[0013] Die Polyamidformmasse kann entweder eines dieser Polyamide oder mehrere als Gemisch enthalten. Weiterhin können bis zu 40 Gew.-% andere Thermoplaste enthalten sein, sofern diese die Verbundfähigkeit nicht stören, insbesondere schlagzähmachende Kautschuke wie Ethylen/Propylen- oder Ethylen/Propylen/Dien-Copolymere (EP-A-0 295 076), Polypentenylene, Polyoctenylene, statistische bzw. blockartig aufgebaute Copolymere aus alkenylaromatischen Verbindungen mit aliphatischen Olefinen oder Dienen (EP-A-0 261 748) oder Kern/Schale-Kautschuke mit einem zähelastischen Kern aus (Meth)Acrylat-, Butadien oder Styrol/Butadien-Kautschuk mit Glastemperaturen $T_g < -10^\circ\text{C}$, wobei der Kern vernetzt sein kann und die Schale aus Styrol und/oder Methylmethacrylat und/oder weiteren ungesättigten Monomeren aufgebaut sein kann (DE-OSS 21 44 528, 37 28 685).

[0014] Beim Polyolefin der Schicht III bzw. des Haftvermittlers handelt es sich beispielsweise um Polyethylen oder um Polypropylen. Grundsätzlich kann jeder handelsübliche Typ eingesetzt werden. So kommen beispielsweise in Frage: Lineares Polyethylen hoher, mittlerer oder niedriger Dichte, LDPE, isotaktisches oder ataktisches Homopolypropylen, Randomcopolymere von Propen mit Ethen und/oder Buten-1, Ethylen-Propylen-Blockcopolymere und dergleichen mehr. Das Polyolefin kann auch eine Schlagzähkomponente wie z.B. EPM- oder EPDM-Kautschuk oder SEBS enthalten. Darüber hinaus können die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sein. Das Polyolefin kann nach jedem bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise nach Ziegler-Natta, nach dem Phillips-Verfahren, mittels Metallocenen oder radikalisch.

[0015] Die Formmasse der Schicht III kann entsprechend dem Stand der Technik vernetzt werden, um so eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Kälteschlagzähigkeit, der Wärmeformbeständigkeit oder der Kriechneigung, oder der Permeabilität zu erzielen. Die Vernetzung erfolgt beispielsweise durch Strahlenvernetzung oder mittels Feuchtevernetzung von silangruppenhaltigen Polyolefinformmassen.

[0016] Der Haftvermittler der Schicht II enthält neben der Mischung der Komponenten a), b) und c) gegebenenfalls weitere Polymere oder die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe, sofern diese die haftvermittelnde Wirkung nicht nennenswert beeinträchtigen.

[0017] Als funktionelle Gruppen, die im Olefinpolymeren der Komponente II.b) enthalten sind, eignen sich z.B. Säureanhydridgruppen, N-Acylactamgruppen, Carbonsäuregruppen, Epoxidgruppen, Oxazolingruppen, Trialkoxysilangruppen oder Hydroxylgruppen. Die funktionellen Gruppen können hierbei entweder durch Copolymerisation eines geeigneten Monomeren zusammen mit dem Olefin oder durch eine Pfropfreaktion eingebracht werden. Bei der Pfropfreaktion wird ein vorgebildetes Polyolefin auf bekannte Weise mit einem ungesättigten, funktionellen Monomeren und vorteilhafterweise einem Radikalspender bei erhöhter Temperatur umgesetzt.

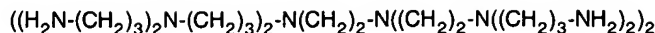
[0018] Die Olefinpolymeren bzw. Polyolefine der Komponenten b) und c) können hierbei gleich oder unterschiedlich sein. Beispielsweise kann als Komponente b) ein maleinsäureanhydridfunktionalisierter Ethylen-Propylen-Kautschuk und als Komponente c) ein unfunktionalisiertes isotaktisches Homopolypropylen verwendet werden.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Haftvermittler mindestens 0,1 Vol.-Teile des Polyamin-Polyamid-Copolymers und besonders bevorzugt mindestens 0,5 Vol.-Teile. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt die Aminogruppenkonzentration des Polyamin-Polyamid-Copolymers im Bereich von 100 bis 2 500 mmol/kg.

[0020] Als Polyamin können beispielsweise folgende Substanzklassen verwendet werden:

- Polyvinylamine (Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 6, Seite 4921, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1992);
- Polyamine, die aus alternierenden Polyketonen hergestellt werden (DE- OS 196 54 058);

- Dendrimere wie beispielsweise



(DE-A-196 54 179) oder

Tris(2-aminoethyl)amin, N,N-Bis(2-aminoethyl)-N',N'-bis[2-[bis(2-aminoethyl)amino]-ethyl]-1,2-ethandiamin, 3,15-Bis(2-aminoethyl)-6,12-bis[2-[bis(2-aminoethyl)amino]ethyl]-9-[bis[2-bis(2-aminoethyl)amino]ethyl]aminoethyl]3,6,9,12,15-pentaazaheptadecan-1,17-diamin (J.M. Warakowski, Chem. Mat. 1992, 4, 1000 - 1004);

- lineare Polyethylenimine, die durch Polymerisation von 4,5-Dihydro-1,3-oxazolen und anschließende Hydrolyse hergestellt werden können (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Seiten 1482 - 1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987);

- verzweigte Polyethylenimine, die durch Polymerisation von Aziridinen erhältlich sind (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Seiten 1482 - 1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) und die in der Regel folgende Aminogruppenverteilung besitzen:

25 bis 46 % primäre Aminogruppen,
30 bis 45 % sekundäre Aminogruppen und
16 bis 40 % tertiäre Aminogruppen.

[0021] Das Polyamin besitzt im bevorzugten Fall ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von maximal 20 000 g/mol, besonders bevorzugt von maximal 10 000 g/mol und insbesondere bevorzugt von maximal 5 000 g/mol.

[0022] Lactame bzw. ω -Aminocarbonsäuren, die als polyamidbildende Monomere eingesetzt werden, enthalten 4 bis 19 und insbesondere 6 bis 12 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt werden ϵ -Caprolactam, ϵ -Aminocapronsäure, Capryllactam, ω -Aminocaprylsäure, Laurinlactam, ω -Aminododecansäure und/oder ω -Aminoundecansäure eingesetzt.

[0023] Kombinationen von Diamin und Dicarbonsäure sind beispielsweise Hexamethyldiamin/Adipinsäure, Hexamethyldiamin/Dodecandisäure, Octamethyldiamin/Sebacinsäure, Decamethyldiamin/Sebacinsäure, Decamethyldiamin/Dodecandisäure, Dodecamethyldiamin/Dodecandisäure und Dodecamethyldiamin/2,6-Naphthalindicarbonsäure. Daneben können aber auch alle anderen Kombinationen eingesetzt werden wie Decamethyldiamin/Dodecandisäure/Terephthalsäure, Hexamethyldiamin/Adipinsäure/Terephthalsäure, Hexamethyldiamin/Adipinsäure/Caprolactam, Decamethyldiamin/Dodecandisäure/ ω -Aminoundecansäure, Decamethyldiamin/Dodecandisäure/Laurinlactam, Decamethyldiamin/Terephthalsäure/Laurinlactam oder Dodecamethyldiamin/2,6-Naphthalindicarbonsäure/Laurinlactam.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Polyamin-Polyamid-Copolymer zusätzlich unter Verwendung einer Oligocarbonsäure hergestellt, die ausgewählt ist aus 0,015 bis etwa 3 Mol-% Dicarbonsäure und 0,01 bis etwa 1,2 Mol-% Tricarbonsäure, jeweils bezogen auf die Summe der übrigen polyamidbildenden Monomere. Bei dieser Bezugnahme wird bei der äquivalenten Kombination von Diamin und Dicarbonsäure jedes dieser Monomere einzeln betrachtet. Wird eine Dicarbonsäure verwendet, setzt man bevorzugt 0,03 bis 2,2 Mol-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1,5 Mol-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Mol-% und insbesondere 0,15 bis 0,65 Mol-% zu; verwendet man eine Tricarbonsäure, so nimmt man vorzugsweise 0,02 bis 0,9 Mol-%, besonders bevorzugt 0,025 bis 0,6 Mol-%, ganz besonders bevorzugt 0,03 bis 0,4 Mol-% und insbesondere 0,04 bis 0,25 Mol-%. Durch die Mitverwendung der Oligocarbonsäure wird die Lösemittel- und Kraftstoffbeständigkeit deutlich verbessert, insbesondere die Hydrolyse- und Alkoholysebeständigkeit.

[0025] Als Oligocarbonsäure kann jede beliebige Di- oder Tricarbonsäure mit 6 bis 24 C-Atomen eingesetzt werden, beispielsweise Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Trimesinsäure und/oder Trimellitsäure.

[0026] Zusätzlich können, falls gewünscht, aliphatische, alicyclische, aromatische, aralkylische und/oder alkylaryl-substituierte Monocarbonsäuren mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen wie z. B. Laurylsäure, ungesättigte Fettsäuren, Acrylsäure oder Benzoesäure als Regler eingesetzt werden. Mit diesen Reglern kann die Konzentration an Aminogruppen verringert werden, ohne die Molekülgestalt zu verändern. Zusätzlich können auf diese Weise funktionelle Gruppen wie Doppel- bzw. Dreifachbindungen etc. eingeführt werden. Es ist aber erwünscht, dass das Polyamin-Polyamid-Copolymer einen substantiellen Anteil an Aminogruppen besitzt. Vorzugsweise liegt die Aminogruppenkonzentration des Copolymers im Bereich von 150 bis 1 500 mmol/kg, besonders bevorzugt im Bereich von 250 bis 1 300 mmol/kg und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 1 100 mmol/kg. Unter Aminogruppen werden hier und im Folgenden nicht nur Aminoendgruppen, sondern auch gegebenenfalls vorhandene sekundäre bzw. tertiäre Aminfunktionen des

Polyamins verstanden.

[0027] Beim Polyamin-Polyamid-Copolymer kann die Zusammensetzung des Polyamidanteils in einem sehr weiten Bereich variieren, da die Verträglichkeit mit dem Polyamid der Schicht I offenbar von anderen Faktoren bestimmt wird und in der Regel gegeben ist.

[0028] Die Polyamin-Polyamid-Copolymere können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden.

[0029] Eine Möglichkeit besteht darin, die polyamidbildenden Monomere und das Polyamin zusammen vorzugeben und die Polymerisation bzw. die Polykondensation durchzuführen. Die Oligocarbonsäure kann entweder am Anfang oder im Verlauf der Reaktion zugegeben werden.

[0030] Ein bevorzugtes Verfahren besteht jedoch darin, dass in einem zweistufigen Prozess zuerst gegebenenfalls die Lactamspaltung und die Präpolymerisation in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird (alternativ werden die entsprechenden ω -Aminocarbonsäuren bzw. Diamine und Dicarbonsäuren direkt eingesetzt und präpolymerisiert); im zweiten Schritt wird das Polyamin zugegeben, während die gegebenenfalls mitverwendete Oligocarbonsäure vor, während oder nach der Präpolymerisation zudosiert wird. Dann wird bei Temperaturen zwischen 200 und 290 °C entspannt und im Stickstoffstrom oder im Vakuum polykondensiert.

[0031] Ein weiteres bevorzugtes Verfahren besteht im hydrolytischen Abbau eines Polyamids zu einem Präpolymer und gleichzeitige oder anschließende Reaktion mit dem Polyamin. Vorzugsweise werden Polyamide verwendet, bei denen die Endgruppendifferenz näherungsweise Null beträgt, oder bei denen die gegebenenfalls mitverwendete Oligocarbonsäure bereits einpolykondensiert ist. Die Oligocarbonsäure kann aber auch zu Anfang oder im Laufe der Abbaureaktion zugegeben werden.

[0032] Mit diesen Verfahren lassen sich ultrahochverzweigte Polyamide mit Säurezahlen kleiner als 40 mmol/kg, bevorzugt kleiner als 20 mmol/kg und besonders bevorzugt kleiner als 10 mmol/kg herstellen. Schon nach ein- bis fünfstündiger Reaktionszeit bei Temperaturen von 200 °C bis 290 °C wird ein annähernd vollständiger Umsatz erzielt.

[0033] Falls gewünscht, kann in einem weiteren Verfahrensschritt eine mehrstündige Vakuumphase angeschlossen werden. Diese dauert mindestens vier Stunden, bevorzugt mindestens sechs Stunden und besonders bevorzugt mindestens acht Stunden bei 200 bis 290 °C. Nach einer Induktionsperiode von mehreren Stunden wird dann eine Erhöhung der Schmelzeviskosität beobachtet, was darauf zurückzuführen sein dürfte, dass eine Reaktion von Aminoendgruppen miteinander unter Ammoniakabspaltung und Kettenverknüpfung stattfindet. Hierdurch wird das Molekulargewicht weiter erhöht, was insbesondere für Extrusionsformmassen vorteilhaft ist.

[0034] Falls man die Reaktion nicht in der Schmelze zu Ende führen will, kann das Polyamin-Polyamid-Copolymere gemäß dem Stand der Technik auch in fester Phase nachkondensiert werden.

[0035] Der erfindungsgemäße Mehrschichtverbund kann neben den Schichten I, II und III noch weitere Schichten enthalten, vorausgesetzt diese werden mit den übrigen Schichten haftend verbunden. In Frage kommen hier vor allem Schichten mit guter Sperrwirkung gegenüber Kraftstoffkomponenten, Wasser, Alkoholen, Glykolen oder Gasen. Diese Schichten bestehen insbesondere aus einer Formmasse auf Basis eines thermoplastischen Polyesters (etwa Polybutylenterephthalat, Polyethylen-2,6-naphthalat, Polybutylen-2,6-naphthalat), eines Fluorpolymeren (etwa Polyvinylidenfluorid, ETFE oder THV), eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren (EVOH) oder von Polyoxymethylen.

[0036] Die Formmassen der Schichten I, II und III können maximal 50 Gew.-% Zusatzstoffe enthalten, die ausgewählt sind aus schlagzähmachendem Kautschuk und/oder üblichen Hilfs- bzw. Zuschlagstoffen.

[0037] Schlagzähmachende Kautschuke für Polyamidformmassen sind Stand der Technik. Sie enthalten funktionelle Gruppen, die von ungesättigten funktionellen Verbindungen herrühren, die entweder in die Hauptkette einpolymerisiert oder auf die Hauptkette aufgepfropft wurden. Am gebräuchlichsten sind EPM- oder EPDM-Kautschuk, der mit Maleinsäureanhydrid radikalisch gepfropft wurde. Derartige Kautschuke können auch zusammen mit einem unfunktionalisierten Polyolefin wie z. B. isotaktischem Polypropylen eingesetzt werden, wie in der EP-A-0 683 210 beschrieben.

[0038] Daneben können die Formmassen noch kleinere Mengen von Hilfs- bzw. Zuschlagstoffen enthalten, die zum Einstellen bestimmter Eigenschaften benötigt werden. Beispiele hierfür sind Weichmacher, Pigmente bzw. Füllstoffe wie Ruß, Titandioxid, Zinksulfid, Silikate oder Carbonate, Verarbeitungshilfsmittel wie Wachse, Zinkstearat oder Calciumstearat, Flammenschutzmittel wie Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid oder Melamincyanurat, Glasfasern, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren sowie Zusätze, die dem Produkt antielektrostatische Eigenschaften oder eine elektrische Leitfähigkeit verleihen wie z. B. Kohlenstofffasern, Graphitfibrillen, Fasern aus rostfreiem Stahl bzw. Leitfähigkeitsruß.

[0039] In einer möglichen Ausführungsform enthalten die Formmassen 1 bis 25 Gew.-% Weichmacher, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%.

[0040] Weichmacher und ihr Einsatz bei Polyamiden sind bekannt. Eine allgemeine Übersicht über Weichmacher, die für Polyamide geeignet sind, können Gächter/Müller, Kunststoffadditive, C. Hanser Verlag, 2. Ausgabe, S. 296 entnommen werden.

[0041] Als Weichmacher geeignete, übliche Verbindungen sind z. B. Ester der p-Hydroxybenzoesäure mit 2 bis 20 C-Atomen in der Alkoholkomponente oder Amide von Arylsulfonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen in der Aminkomponente, bevorzugt Amide der Benzolsulfonsäure.

[0042] Als Weichmacher kommen u. a. p-Hydroxybenzoesäureethylester, p-Hydroxybenzoesäureoctylester, p-Hydroxybenzoesäure-i-hexadecylester, Toluolsulfonsäure-n-octylamid, Benzolsulfonsäure-n-butylamid oder Benzolsulfonsäure-2-ethylhexylamid infrage.

[0043] Beim erfindungsgemäßen Mehrschichtverbund handelt es sich in einer Ausführungsform um ein Rohr, einen Einfüllstutzen oder um einen Behälter, insbesondere zur Leitung oder Bevorratung von Flüssigkeiten oder Gasen, etwa in Kraftfahrzeugen. Ein derartiges Rohr kann in gerader oder in gewellter Form ausgeführt sein oder es ist nur in Teilabschnitten gewellt. Wellrohre sind Stand der Technik (z. B. US 5 460 771), weshalb sich weitere Ausführungen hierzu erübrigen. Wichtige Einsatzzwecke solcher Mehrschichtverbunde sind die Verwendung als Kraftstoffleitung, als Tankeinfüllstutzen, als Vapor Line (d. h. Leitung, in der Kraftstoffdämpfe geleitet werden, z. B. Entlüftungsleitungen), als Tankstellenleitung, als Kühlflüssigkeitsleitung, als Klimaanlageleitung, als Kupplungsleitung, als Druckluftbremsleitung, als Scheibenwaschanlagenleitung oder als Kraftstoffbehälter.

[0044] Der erfindungsgemäße Mehrschichtverbund kann auch als flächiger Verbund vorliegen, beispielsweise als Folie, etwa als Verpackungsfolie für Lebensmittel.

[0045] Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Mehrschichtverbundes zur Leitung oder Bevorratung von brennbaren Flüssigkeiten, Gasen oder Stäuben, wie z. B. Kraftstoff oder Kraftstoffdämpfen, empfiehlt es sich, eine der zum Verbund gehörenden Schichten oder eine zusätzliche Innenschicht elektrisch leitfähig auszurüsten. Dies kann durch Compoundieren mit einem elektrisch leitfähigen Zusatz nach allen Methoden des Standes der Technik geschehen. Als leitfähiger Zusatz können beispielsweise Leitruß, Metallflitter, Metallpulver, metallisierte Glaskugeln, metallisierte Glasfasern, Metallfasern (beispielsweise aus rostfreiem Stahl), metallisierte Whiskers, Kohlefasern (auch metallisiert), intrinsisch leitfähige Polymere wie z.B. Polyanilin oder Graphitfibrillen verwendet werden. Es können auch Mischungen verschiedener leitfähiger Zusätze eingesetzt werden.

[0046] Im bevorzugten Fall befindet sich die elektrisch leitfähige Schicht in direktem Kontakt mit dem zu führenden oder zu bevorratenden Medium und besitzt einen Oberflächenwiderstand von maximal $10^9 \Omega/\text{square}$, bevorzugt von maximal $10^6 \Omega/\text{square}$. Die Messmethode zur Bestimmung des Widerstands von mehrschichtigen Rohren ist in der SAE J 2260 (November 1996, Paragraph 7.9) erläutert.

[0047] Bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Mehrschichtverbundes als Hohlkörper oder Hohlprofil (z. B. Rohr) kann dieser noch mit einer zusätzlichen Elastomerschicht ummantelt sein. Zur Ummantelung eignen sich sowohl vernetzende Kautschukmassen als auch thermoplastische Elastomere. Die Ummantelung kann sowohl mit als auch ohne Verwendung eines zusätzlichen Haftvermittlers auf das Rohr aufgebracht werden, beispielsweise mittels Extrusion über einen Querspritzkopf oder dadurch, dass ein vorgefertigter Elastomerschlauch über das fertig extrudierte Mehrschichtrohr geschoben wird.

Geeignete Elastomere sind beispielsweise Chloroprenkautschuk, Ethylen/Propylen-Kautschuk (EPM), Ethylen/Propylen/Dien-Kautschuk (EPDM), Epichlorhydrinkautschuk (ECO), chloriertes Polyethylen, Acrylatkautschuk, chloresulfoniertes Polyethylen, Silikonkautschuk, weich gemachtes PVC, Polyetheresteramide oder Polyetheramide.

[0048] Die Fertigung des Mehrschichtverbundes kann ein- oder mehrstufig erfolgen, beispielsweise mittels einstufiger Verfahren auf dem Wege des Mehrkomponentenspritzgusses, der Coextrusion oder des Coextrusionsblasformens, oder mittels mehrstufiger Verfahren, wie z. B. in der US 5 554 425 beschrieben.

[0049] Zur Erhöhung der Berstdruckfestigkeit kann der Verbund zusätzlich dem Stand der Technik entsprechend auch eine textile Verstärkungsschicht enthalten.

[0050] Gegenstand der Erfindung sind auch die hier beschriebenen Formmassen der Schicht II. Diese können außer für den erfindungsgemäßen Mehrschichtverbund auch für sich alleine für Formteile jeglicher Art verwendet werden.

[0051] Die Erfindung wird im Folgenden beispielhaft erläutert.

Herstellung eines Polyamin/Polyamid-Copolymers:

[0052] 4,78 kg Laurinlactam wurden in einem Aufheizkessel bei 180 bis 210 °C aufgeschmolzen und in einen druckfesten Polykondensationskessel überführt. Dann wurden 250 ml Wasser und 57 ppm Hypophosphorige Säure zugegeben. Die Laurinlactamsplaltung wurde bei 280 °C unter dem sich einstellenden Eigendruck durchgeführt. Anschließend wurde innerhalb von 3 h auf einen Restwasserdampfdruck von 3 bar entspannt und 230 g Polyethylenimin (LUPASOL® G 100, BASF AG, Ludwigshafen) zugegeben. Danach wurde auf Normaldruck entspannt und unter Überleiten von Stickstoff 2 h bei 250 °C polykondensiert. Die klare Schmelze wurde über eine Schmelzepumpe als Strang ausgetragen, im Wasserbad abgekühlt und anschließend granuliert.

[0053] Das erhaltene Copolymer hatte einen Polyethyleniminanteil von 4,5 Gew.-% und einen PA12-Anteil von 95,5 Gew.-%.

Beispiel 1:

[0054] 45 Gew.-Teile VESTAMID® ZA7295 (ein hochviskoses PA12 für Extrusionsformmassen mit einem Über-

schuss an Aminoendgruppen), 40 Gew.-Teile NOVOLEN® 2500H (ein Ethylen-Propylen-Blockcopolymer der Targor GmbH; Extrusionstyp), 10 Gew.-Teile ADMER® Q520E (ein mit Maleinsäureanhydrid gepropftes isotaktisches Polypropylen der Firma Mitsui) sowie 5 Gew.-Teile des vorstehend hergestellten Polyamin/Polyamid-Copolymers wurden 5 min bei 250 °C in einem Laborkneteter der Firma Haake schmelzegemischt.

[0055] Aus dem erhaltenen Compound wurde bei 250 °C eine 2 mm starke Platte durch Pressen hergestellt. Entsprechend wurden sowohl aus VESTAMID® ZA7295 als auch aus NOVOLEN® 2500H bei 240 °C je 4 mm starke Platten durch Pressen hergestellt.

[0056] Anschließend wurde die Plattenpresse mit folgenden Platten (von unten nach oben) bestückt:

NOVOLEN® 2500H
Compound
VESTAMID® ZA7295.

[0057] Der obere Teil der Presse wies eine Temperatur von 240 °C, der untere Teil eine Temperatur von 200 °C auf. Die Presszeit betrug 5 min.

Haftungsprüfung:

[0058] Von Hand war weder eine Ablösung der PA12-Schicht noch der PP-Schicht vom Compound möglich. Bei hoher Gewaltanwendung versagte der Verbund stattdessen durch Materialbruch im Compound.

Beispiel 2:

[0059] 45 Gew.-Teile VESTAMID® ZA7295, 40 Gew.-Teile NOVOLEN® 2500H, 10 Gew.-Teile KRATON® FG 1901X (ein maleinsäureanhydridgepropftes SEBS der Firma Shell) sowie 5 Gew.-Teile des vorstehend hergestellten Polyamin/Polyamid-Copolymers wurden 5 min bei 250 °C in einem Laborkneteter der Firma Haake schmelzegemischt.

[0060] Aus dem erhaltenen Compound wurde bei 250 °C eine 2 mm starke Platte durch Pressen hergestellt. Entsprechend wurden sowohl aus VESTAMID® ZA7295 als auch aus NOVOLEN® 2500H bei 240 °C je 4 mm starke Platten durch Pressen hergestellt. Danach wurden die Platten wie im Beispiel 1 verpresst.

Haftungsprüfung:

[0061] Wie im Beispiel 1 war von Hand weder eine Ablösung der PA12-Schicht noch der PP-Schicht vom Compound möglich. Bei hoher Gewaltanwendung versagte der Verbund stattdessen durch Materialbruch im Compound.

Patentansprüche

1. Mehrschichtverbund, der folgende unmittelbar miteinander verbundene Schichten enthält:

- I. Eine Schicht I aus einer Polyamid-Formmasse;
- II. eine Schicht II aus einem Haftvermittler, der zu mindestens 50 Gew.-% aus einer Mischung besteht von

a) 30 bis 70 Vol.-Teilen von Polymeren, ausgewählt aus

- einem Polyamid und
- einem Polyamin-Polyamid-Copolymer, das unter Verwendung folgender Monomere hergestellt wird:

α) 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Polyamin-Polyamid-Copolymer, eines Polyamins mit mindestens 3 Stickstoffatomen sowie

β) polyamidbildende Monomere, ausgewählt aus Lactamen, ω-Aminocarbonsäuren und/oder äquimolaren Kombinationen von Diaminen und Dicarbonsäuren,

b) 0,1 bis 70 Vol.-Teilen eines Olefinpolymeren, das funktionelle Gruppen enthält,

c) 69,9 bis 0 Vol.-Teilen eines unfunktionalisierten Polyolefins,

wobei die Summe der Volumenteile von a), b) und c) 100 ergibt;

III. eine Schicht III aus einer Polyolefin-Formmasse.

2. Mehrschichtverbund gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Komponente II.a) mindestens 0,1 Volumenteile des Polyamin-Polyamid-Copolymers enthält.
- 5 3. Mehrschichtverbund gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Komponente II.a) mindestens 0,5 Volumenteile des Polyamin-Polyamid-Copolymers enthält.
- 10 4. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyamin-Polyamid-Copolymer unter Verwendung von 0,5 bis 20 Gew.-% des Polyamins hergestellt wird.
- 15 5. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyamin-Polyamid-Copolymer unter Verwendung von 1 bis 16 Gew.-% des Polyamins hergestellt wird.
- 20 6. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyamin mindestens 4 Stickstoffatome enthält.
- 25 7. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyamin mindestens 8 Stickstoffatome enthält.
- 30 8. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyamin mindestens 11 Stickstoffatome enthält.
- 35 9. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyamin ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von mindestens 146 g/mol besitzt.
- 40 10. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyamin ein zahlenmittleres Molekulargewicht von M_n von mindestens 500 g/mol besitzt.
- 45 11. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyamin ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von mindestens 800 g/mol besitzt.
- 50 12. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Aminogruppenkonzentration des Polyamin-Polyamid-Copolymers im Bereich von 100 bis 2500 mmol/kg liegt.
- 55 13. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die funktionellen Gruppen des Olefinpolymeren Säureanhydridgruppen, N-Acylactamgruppen, Carbonsäuregruppen, Epoxidgruppen, Oxazolingruppen, Trialkoxysilangruppen oder Hydroxylgruppen sind.
14. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass eine der Schichten oder eine zusätzliche Innenschicht elektrisch leitfähig ausgerüstet ist.
15. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass er ein Rohr ist.

16. Mehrschichtverbund gemäß Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass er vollständig oder in Teilbereichen gewellt ist.

17. Mehrschichtverbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass er ein Hohlkörper ist.

18. Mehrschichtverbund gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass sich an die äußerste Schicht noch eine Elastomerschicht anschließt.

19. Mehrschichtverbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass er eine Kraftstoffleitung, ein Tankeinfüllstutzen, eine Vapor Line, eine Tankstellenleitung, eine Kühlfüssigkeitsleitung, eine Klimaanlageleitung, eine Kupplungsleitung, eine Druckluftbremsleitung, eine Scheibenwaschanlagenleitung oder ein Kraftstoffbehälter ist.

20. Mehrschichtverbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass er eine Folie ist.

21. Formmasse, die zu mindestens 50 Gew.-% folgende Komponenten enthält:

a) 30 bis 70 Vol.-Teile von Polymeren, die sich zusammensetzen aus

- einem Polyamid und
- mindestens 0,1 Vol.-Teilen eines Polyamin-Polyamid-Copolymers, das unter Verwendung folgender Monomere hergestellt wird:

α) 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Polyamin-Polyamid-Copolymer, eines Polyamins mit mindestens 3 Stickstoffatomen sowie

β) polyamidbildende Monomere, ausgewählt aus Lactamen, ω-Aminocarbonsäuren und/oder äquimolaren Kombinationen von Diamin und Dicarbonsäuren,

b) 0,1 bis 70 Vol.-Teilen eines Olefinpolymeren, das funktionelle Gruppen enthält,

c) 69,9 bis 0 Vol.-Teilen eines unfunktionalisierten Polyolefins,

wobei die Summe der Volumenteile von a), b) und c) 100 ergibt.

Claims

1. A multilayer composite which comprises the following layers bound directly to one another:

I. a layer I of a polyamide moulding composition;

II. a layer II of a bonding agent comprising at least 50% by weight of a mixture of

a) from 30 to 70 parts by volume of polymers selected from among

- polyamides and
- polyamine-polyamide copolymers prepared using the following monomers:

α) from 0.1 to 25% by weight, based on the polyamine-polyamide copolymer, of a polyamine containing at least 3 nitrogen atoms, and

β) polyamide-forming monomers selected from among lactams, ω-aminocarboxylic acids and/or equimolar combinations of diamines and dicarboxylic acids,

- b) from 0.1 to 70 parts by volume of an olefin polymer containing functional groups,
 c) from 69.9 to 0 parts by volume of an unfunctionalized polyolefin,

where the sum of the parts by volume of a), b) and c) is 100;

III. a layer III of a polyolefin moulding composition.

2. A multilayer composite according to claim 1, **characterized in that** the component II.a) contains at least 0.1 part by volume of the polyamine-polyamide copolymer.
3. A multilayer composite according to claim 1, **characterized in that** the component II.a) contains at least 0.5 part by volume of the polyamine-polyamide copolymer.
4. A multilayer composite according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the polyamine-polyamide copolymer is prepared using from 0.5 to 20% by weight of the polyamine.
5. A multilayer composite according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the polyamine-polyamide copolymer is prepared using from 1 to 16% by weight of the polyamine.
6. A multilayer composite according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the polyamine contains at least 4 nitrogen atoms.
7. A multilayer composite according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the polyamine contains at least 8 nitrogen atoms.
8. A multilayer composite according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the polyamine contains at least 11 nitrogen atoms.
9. A multilayer composite according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the polyamine has a number average molecular weight M_n of at least 146 g/mol.
10. A multilayer composite according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the polyamine has a number average molecular weight M_n of at least 500 g/mol.
11. A multilayer composite according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the polyamine has a number average molecular weight M_n of at least 800 g/mol.
12. A multilayer composite according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the amino group concentration of the polyamine-polyamide copolymer is in the range from 100 to 2500 mmol/kg.
13. A multilayer composite according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the functional groups of the olefin polymer are acid anhydride groups, N-acyllactam groups, carboxylic acid groups, epoxide groups, oxazoline groups, trialkoxysilane groups or hydroxyl groups.
14. A multilayer composite according to any one of the preceding claims, **characterized in that** one of the layers or an additional interior layer has been made electrically conductive.
15. A multilayer composite according to any one of the preceding claims, **characterized in that** it is in the form of a pipe.
16. A multilayer composite according to claim 15, **characterized in that** it is fully corrugated or corrugated only in some regions.
17. A multilayer composite according to any one of claims 1 to 14, **characterized in that** it is in the form of a hollow body.
18. A multilayer composite according to any one of claims 15 to 17, **characterized in that** the outermost layer is adjoined by an additional elastomer layer.
19. A multilayer composite according to any one of claims 1 to 18, **characterized in that** it is in the form of a fuel line, a tank filling port, a vapour line, a filling station pipe, a coolant line, a pipe in an air conditioning unit, a line for

clutch fluid, an air brake line, a windshield washer pipe or a fuel container.

20. A multilayer composite according to any one of claims 1 to 14, **characterized in that** it is in the form of a film.

21. A moulding composition comprising at least 50% by weight of the following components:

a) from 30 to 70 parts by volume of polymers selected from among

- polyamides and
- at least 0.1 part by volume of polyamine-polyamide copolymers prepared using the following monomers:

α) from 0.1 to 25% by weight, based on the polyamine-polyamide copolymer, of a polyamine containing at least 3 nitrogen atoms, and

β) polyamide-forming monomers selected from among lactams, ω-aminocarboxylic acids and/or equimolar combinations of diamines and dicarboxylic acids,

b) from 0.1 to 70 parts by volume of an olefin polymer containing functional groups,

c) from 69.9 to 0 parts by volume of an unfunctionalized polyolefin,

where the sum of the parts by volume of a), b) and c) is 100.

Revendications

1. Produit composite multicouches qui contient des couches assemblées les unes aux autres directement, suivantes :

I) une couche I à base d'une masse moulée en polyamide,

II) une couche II à base d'un adjuvant d'adhésion qui consiste pour au moins 50 % en poids d'un mélange de

a) 30 à 70 % parties en volume de polymères choisis parmi

- un polyamide et
- un copolymère polyamine-polyamide qui est produit en utilisant les monomères suivants :

α) de 0,1 à 25 % en poids, rapporté au copolymère polyamine-polyamide, d'une polyamine ayant au moins 3 atomes d'azote ainsi que,

β) des monomères formateurs de polyamide choisis parmi les lactames, les acides ω-aminocarboxyliques et/ou les combinaisons équimolaires de diamines et d'acides dicarboxyliques,

b) de 0,1 à 70 parties en volume d'un polymère d'oléfine qui renferme des groupes fonctionnels,

c) de 69,9 à 0 parties en volume d'une polyoléfine non fonctionnalisée,

la somme des parties en volume de a), b) et c) étant 100,

III) une couche III à base d'une masse moulée de polyoléfine.

2. Assemblage à plusieurs couches conformément à la revendication 1,

caractérisé en ce que

le composant II.a) renferme au moins 0,1 partie en volume de copolymère polyamine-polyamide.

3. Assemblage à plusieurs couches conformément à la revendication 1,

caractérisé en ce que

le composant II.a) renferme au moins 0,5 partie en volume de copolymère polyamine-polyamide.

4. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications précédentes,

caractérisé en ce que

le copolymère polyamine-polyamide est produit en utilisant de 0,5 à 20 % en poids de polyamine.

5. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications précédentes,

caractérisé en ce que

le copolymère polyamine/polyamide est produit en utilisant de 1 à 16 % en poids de polyamine.

- 5 6. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
la polyamine contient au moins 4 atomes d'azote.
7. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications précédentes,
10 **caractérisé en ce que**
la polyamine contient au moins 8 atomes d'azote.
8. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
15 la polyamine contient au moins 11 atomes d'azote.
9. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
la polyamine possède un poids moléculaire moyen numérique M_n d'au moins 146 g/mol.
- 20 10. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque
des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
la polyamine possède un poids moléculaire moyen M_n d'au moins 500 g/mol.
- 25 11. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
la polyamine possède un poids moléculaire moyen numérique M_n d'au moins 800 g/mol.
- 30 12. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
la concentration en groupes amine du copolymère polyamine/polyamide se situe dans la zone de 100 à 2500
mmol/kg.
- 35 13. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
les groupes fonctionnels des polymères oléfiniques sont des groupes anhydride d'acide, des groupes N-acyllac-
tame, des groupes acide carboxylique, des groupes époxyde, des groupes oxazoline, des groupes trialkoxysilane,
ou des groupes hydroxyle.
- 40 14. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce qu'
une des couches ou une couche interne additionnelle est équipée d'une manière conductrice de l'électricité.
- 45 15. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce qu'
il est un tube.
- 50 16. Assemblage à plusieurs couches conformément à la revendication 15,
caractérisé en ce qu'
il est complètement ou partiellement ondulé.
- 55 17. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications 1 à 14,
caractérisé en ce qu'
il est un corps creux.
18. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications 15 à 17,
caractérisé en ce qu'
encore une couche d'élastomère se connecte à la couche la plus extérieure.

19. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications 1 à 18,
caractérisé en ce qu'

il consiste en une conduite de carburant, un support de remplissage de réservoir, une « Vapor Line », une conduite de station d'essence, une conduite de liquide de refroidissement, une conduite d'installation de climatisation, une conduite de couplage, une conduite de frein à air comprimé, une conduite d'installation de lavage de vitres, ou un récipient pour carburant.

20. Assemblage à plusieurs couches conformément à l'une quelconque des revendications 1 à 14,
caractérisé en ce qu'

il est une feuille.

21. Masse moulée qui contient pour au moins 50 % en poids des composants suivants :

a) 30 à 70 % parties en volume de polymères choisis parmi

- un polyamide et
- un copolymère polyamine-polyamide qui est produit en utilisant les monomères suivants :

α) de 0,1 à 25 % en poids, rapporté au copolymère polyamine-polyamide, d'une polyamine ayant au moins 3 atomes d'azote ainsi que,

β) des monomères formateurs de polyamide choisis parmi les lactames, les acides ω-aminocarboxyliques et/ou les combinaisons équimolaires de diamines et d'acides dicarboxyliques,

b) de 0,1 à 70 parties en volume d'un polymère d'oléfine qui contient des groupes fonctionnels,

c) de 69,9 à 0 parties en volume d'une polyoléfine non fonctionnalisée, la somme des parties en volume de

a) de b) et de c) faisant 100.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.